입자내 주기적 흡탈착에 대한 새로운 선형근사식

김 동 현
경북대학교 화학공학과

A New Linear Formula for Cyclic Adsorption in a Porous Particle

Dong Hyun Kim
Department of Chemical Engineering
Kyungpook National University, Taegu

개요

주기적으로 변화하는 농도하에 놓여진 흡착제로의 물질전달에 대한 간단한 선형 근사식을 개발하였다. 이 근사식은 주기의 크기에 상관없이 잘 맞고 지금까지의 근사식들과는 달리 경험적 상수들을 포함하고 있지 않으며 근사식의 계수들은 주기만의 함수로 주어진다. 근사의 정확성은 최소자승법에 의한 근사의 정확성과 동일하며 또한 여타 개발된 근사식에 비해 탁월하다.

서론

흡착제로 충진된 흡착층을 이용하는 분리공정의 모사에서 각 흡착입자에 대한 물질수지식은 다음으로 표현한다.

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r}\right) \tag{1}$$

이 식은 충진층에 대한 편미분 방정식으로 표현되는 물질수지식과 결부되어 사용된다. 이때 만들어지는 연립방정식에 대한 해를 구하는데는 orthogonal collocation법과 같은 효과적인 수치해석법을 사용하드라도 계산량이 매우 많아서 해를 구하는데 긴 시간이 소요되고 있다. 이로 말미암아 식(1)을 근사하는 보다 간략화된 수식에 대한 연구가 이루어져 왔다. 가장 대표적인 근사식으로는 Glueckauf(1955)가 개발한 다음의 linear driving force (LDF) 식이 있다.

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \tau} = 15(f - \bar{q}) \tag{2}$$

여기서 $\bar{q}$ 는 입자내 흡착질의 부피평균농도이고 f는 입자외부표면에서의 흡착질의 농도변화이며 시간에 대한 함수이다. 이 LDF 식은 그 수학적 간소성과 그에 따른 사용의 편리함으로 말미암아 크로마토그라피 또는 흡착층의 모사에 널리 사용되어 왔다.

근사의 특성면에서 LDF 식은 흡착제내 농도의 분포를 이차다항식으로 근사하는 경우와 같다고 알려져 있다. 또한 김(1989)은 다음으로 표현할 수 있는 식(1)에 대한 해의 일차적인 근사라고 말하였다.

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \tau} = 15(f - \bar{q}) + 0.0286\frac{d^2 f}{d\tau^2} + 0.0032\frac{d^3 f}{d\tau^3} + \cdots \tag{3}$$

따라서 LDF식은 f의 고차미분값들을 무시할만한 매우 천천히 변화하는 공정에서 잘 맞고 이 경우 또한 내부의 농도분포를 이차다항식으로 비교적 정확히 잘 묘사할 수 있다. 그러나 주기적인 흡착 및 탈착 공정에서 주기가 짧아짐에 따라 식(2)가 무시하는 f의 고차미분값들이 증가하게되고 궁극적으로는 LDF식이 전혀 맞지않게 된다. Nakao와 Suzuki(1983)은 식(1)에 대한 무차원주기가 0.2 이상일때만 식(2)를 식(1)대신에 사용할 수 있다고 하였다.

이러한 LDF식의 단점을 보완하고 동시에 LDF식의 간소성을 유지하기위해 Nakao와 Suzuki는 경험적 상수 K 를 도입하여 LDF 식을 수정하였다.

(4) $$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \tau} = K(f-\bar{q})$$

그들은 주기적인 계단형흡탈착(stepwise cyclic adsorption)에 대해서 식(1)의 해를 구한 다음 흡착주기 끝부분에서 계산되는 흡착량이 일치하도록 하는 K의 값을 결정하였다. 이 때 K값은 주기의 함수이었으며 Alpay와 Scott (1992)는 그 함수관계를 다음으로 정리하였다.

(5) $$K = \frac{7.27}{\sqrt{T}}, \qquad T < 0.2$$

경험적인 상수를 사용하는 대신에 경험적인 함수 Y로서 식(2)를 수정하는 것을 Bunazowski와 Yang이 다음과 같이 제안 하였다.

(6) $$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \tau} = 15(f-\bar{q}) + Y$$

앞에서와 마찬가지로 계단식흡탈착에 대해 함수 Y를 결정하였다. 이 방법 또한 (4)식의 경우와 마찬가지로 어떤 특정 f에 대해서만 사용할 수 있고 따라서 실제 유용성은 적다.

지금까지 식(1)의 근사에 대한 연구는 경험적 상수 또는 경험적 함수를 포함하고 있다. 이들은 흡착제표면에서의 농도변화 f에 따라 그 값이나 함수의 형태가 변화하므로 먼저 f를 알아야한다. 그러나 실제에서는 흡착제 농도변화와 f는 동시에 계산되어지므로 근사식에 포함된 상수 또는 함수를 엄밀히 결정하는 것은 불가능하다. 이로 말미암아 근사의 정확성이 결여되고 있다.

본 연구에서는 지금까지의 근사식들과는 달리 경험적으로 결정하여야 하는 항이 없으며 또한 근사의 정확성이 여타의 근사식과 비교해 탁월할 뿐 만아니라 식의 형태도 LDF식과 유사한 간단한 구조를 갖고 있어 사용이 매우 용이한 근사식을 개발하였다.

개발된 근사식

지면관계상 자세한 유도과정은 생략하고 결과만 정리해보기로 한다. 식(1)의 근사로서 개발된 식은 다음과 같다.

(7) $$\frac{\partial \bar{p}}{\partial \tau} = \alpha f - \beta \bar{p}$$

여기서

(8) $$\bar{p} = \bar{q} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right)A_0$$

(9) $$\alpha = w^2\phi_1 + \frac{\psi_1^2}{\phi_1} \qquad \beta = \frac{\psi_1}{\phi_1}$$

(10) $$\phi_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^4\pi^4 + w^2} \qquad \psi_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6n^2\pi^2}{n^4\pi^4 + w^2}$$

또한 A_0는 한 주기에 대한 f의 평균값으로서 상수이며 $w = \frac{2\pi}{T}$ 이다. 새로운 변수 $\bar{p}$는 정의 된바와 같이 $\bar{q}$에 상수항이 더해진 변수이며 따라서 $\frac{\partial \bar{p}}{\partial \tau} = \frac{\partial \bar{q}}{\partial \tau}$ 이다. 이 근사식에서 나타난 계수 α와 β는 주기 T에 따라 결정되는 상수이다. 실제 적용에서는 시간에 따라 $\frac{\partial \bar{q}}{\partial \tau}$를 계산하는 것이 가장 중요하고 $\frac{\partial \bar{p}}{\partial \tau} = \frac{\partial \bar{q}}{\partial \tau}$ 이므로 식(7)을 이용하여 $\bar{p}$를 구하고 이때 동시에 계산되는 f를 이용하여 A_0를 구한다음 식(8)로 부터 실제흡착평균농도 $\bar{q}$를 계산할 수 있다.

결과 및 토의

그림 1에 w 에 대한 계수 , α 의 변화를 나타내었다. 여기서 특기할 사항은 w가 감소함에 따라 α, β 모두 15로 접근하게되어 근사식은 LDF 식과 같게된다. 이것은 당연한 결과인데 LDF식은 본래 주기공정이 아닌 한번흡착에 대해서 유도된 식으로서 이 경우를 주기흡착과 바교해보면 무한대인 주기를 갖는 주기흡착공정과 같다고 할 수 있다.

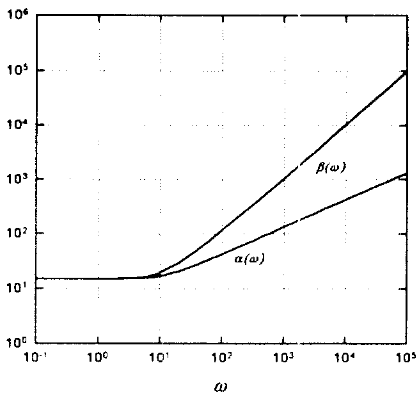

Figure 1 Dependence of coefficients on cycle speed

효용성을 검증해보기위해 본 연구의 근사식에서 계산되는 흡착량의 변화와 및 식(1)의 해석해로부터 계산되는 흡착량을 비교하여 보았다. 지금까지의 근사식 연구결과와의 비교를 위해 흡착제 표면농도변화를 다음과 같은 계단식 흡탈착으로 정의하였다.

(11) $$f(\tau + iT) = f(\tau), \qquad f(\tau) = \begin{cases} 1 & \text{when } 0 \le \tau < h \\ 0 & \text{when } h \le \tau < T \end{cases} \qquad i = 1, 2, 3, \cdots$$

그림 2에서 각 근사식과 해석해를 주기가 2.0, 0.2, 0.002, 0.0002인 경우 각각에

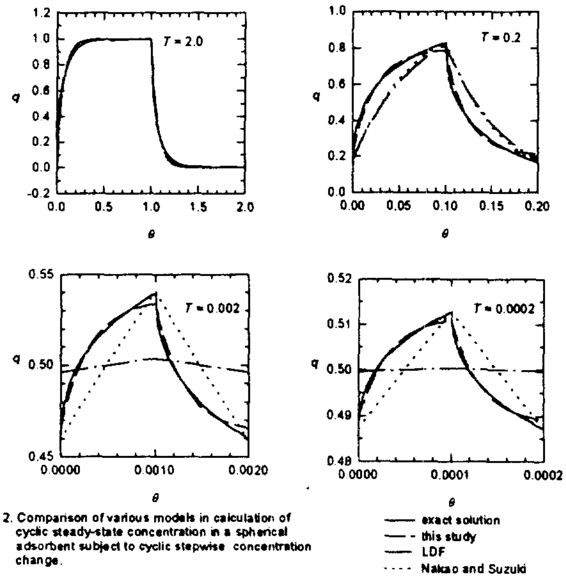

Figure 2. Comparison of various models in calculation of cyclic steady-state concentration in a spherical adsorbent subject to cyclic stepwise concentration change.

대해서 비교하였다. 사용된 근사식은 LDF 식과 Nakao와 Suzuki의 수정LDF 식 및 본 연구의 근사식이다.

예상된바와 같이 긴 주기를 갖는 경우 $T=2.0$ 에는 모든 근사식이 해석해와 잘 맞고 있다. 그러나 주기가 짧아짐에 따라 LDF 식은 점점더 오차가 커지고 그림에서 보는바와 같이 T=0.2에서는 사용이 부적절하다. 또한 Nakao와 Suzuki 식도 주기가 짧아짐에 따라 오차가 증가하고 있다. 그러나 흡착글점에서 흡착량은 해석해와 정확히 일치하고 있다. 이는 경험적상수 K를 식(11)로 표현되는 J에 대해서 흡착주기 끝에서 흡착량이 일치하도록 결정하였기 때문이다. 따라서 J가 달라지게 되면 이러한 흡착량의 일치는 성립되지 않는다고 볼 수 있다.

반면에 본 연구의 근사식은 주기에 상관없이 해석해와 잘 일치하고 있다. 주기 2.0 인 경우를 제외하면 모든 주기에서 일치도는 같은 정도를 나타내고 있다. 또한 본 연구의 근사식은 어떤 특정한 J에 대해서 유도된 것이 아니므로 그림 2에서 예시된 근사의 정확성은 어떠한 형태의 J에 대해서도 동일하게 유지된다고 볼 수 있다.

참고문헌

1. Alpay E. and Scott, D. M., 1992, Chem. Eng. Sci., 47, 499-502
2. Bunazowski, M. A. and Yang, R. T., 1991, Chem. Eng. Sci., 46, 2589-2598
3. Glueckauf, E., 1955, Trans. Faraday Soc., 51, 1540-1551
4. Kim, D. H., 1989, AIChE J., 35, 343-346
5. Nakao, S and Suzuki, M., 1983, J. of Chem. Eng. of Japan, 16, 114-119